

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-309049

(43)Date of publication of application : 23.10.2002

(51)Int.Cl.

C08L 23/12
C08J 5/00
C08L 23/14

(21)Application number : 2001-109410

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 09.04.2001

(72)Inventor : SAEKI TAKASHI
ONISHI SATOSHI
TANGE MASAHIRO
SHINOHARA MASAYUKI

(54) POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polypropylene resin composition having excellent extrusion characteristics and no smell, hardly affects the taste of a food, and further having excellent recycling characteristics and secondary processability.

SOLUTION: This polypropylene resin composition comprises (A) 40-85 pts.wt. propylene homopolymer or copolymer with other olefins, having 2.8-3.8 dl/g intrinsic viscosity $[\eta]$, and (B) 60-15 pts.wt. propylene homopolymer or copolymer of the propylene with other olefins, having ≤ 0.8 dl/g intrinsic viscosity $[\eta]$, and has a specific melting viscoelasticity parameter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-309049

(P2002-309049A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 23/12		C 0 8 L 23/12	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E S	C 0 8 J 5/00	C E S 4 J 0 0 2
C 0 8 L 23/14		C 0 8 L 23/14	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-109410(P2001-109410)

(22) 出願日 平成13年4月9日 (2001. 4. 9)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横網一丁目6番1号

(72) 発明者 佐伯 孝

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 大西 聡

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 丹下 昌洋

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン樹脂組成物およびその成形体

(57) 【要約】

【課題】 押出特性に優れ、臭気が無く、食品の味覚に影響を与えず、リサイクル特性や二次加工性に優れたポリプロピレン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 固有粘度 $[\eta]$ が2.8~3.8 dl/gであるポリプロピレン単独重合体または他のオレフィンとの共重合体が40~85重量部、(B) 固有粘度 $[\eta]$ が0.8 dl/g以下であるポリプロピレン単独重合体またはポリプロピレンと他のオレフィンとの共重合体が60~15重量部からなり、特定の溶融粘弾性パラメーターを有するポリプロピレン樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 固有粘度 $[\eta]$ が2.8～3.8 dl/gであるプロピレン単独重合体またはプロピレンと他のオレフィンとの共重合体が40～85重量部および (B) 固有粘度 $[\eta]$ が0.8 dl/g以下であるプロピレン単独重合体またはプロピレンと他のオレフィンとの共重合体が60～15重量部からなり、熔融粘弾性パラメーターが下記(1)～(3)式を満たすポリプロピレン樹脂組成物。

$$4 \times 10^3 \leq \eta^* \leq 8 \times 10^4 \quad (1)$$

$$2 \times 10^1 \leq G' \leq 2 \times 10^2 \quad (2)$$

$$P \text{ 値} \geq 40 \quad (3) \quad [\eta^* \text{は複素粘度 (Pa} \cdot \text{s)}, G' \text{は貯蔵弾性率 (Pa) である。}]$$

【請求項2】 (B) の立体規則性指標が97%以上である請求項1に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項3】 (A) の立体規則性指標が97%以上である請求項2に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項4】 更に (C) 他の樹脂を含有する請求項1～3の何れかに記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4の何れかに記載のポリプロピレン樹脂組成物からなる成形品。

【請求項6】 請求項1～4の何れかに記載のポリプロピレン樹脂組成物からなる発泡成形品。

【請求項7】 請求項1～4の何れかに記載のポリプロピレン樹脂組成物からなるシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリプロピレン樹脂組成物、特に発泡シート分野に用いられるポリプロピレン樹脂組成物およびその成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、発泡シートの製造にはポリスチレンが使用されてきた。しかしながら、ポリスチレンの製品は実用耐熱温度の低さや、耐油性等に欠点がある。一方、ポリプロピレンは高剛性、高耐熱性を有し、軽量、安価で環境適応性が良好であることなどの特性を有し、そのポリプロピレンの特徴を生かしたシートや、発泡シートの開発が望まれている。

【0003】シート成形や発泡成形に使用し得るポリプロピレンについては、特開平8-92317号公報にメタセロン触媒を用いてプロピレンと少量の高価エン（非共役のビニル基を複数個有する化合物）を共重合する方法が開示されている。この方法ではポリオレフィン中への高価エンの導入量が多いとゲルが発生して熱成形等の二次加工性が悪化し易く、ゲル発生がなく表面特性の優れた成形体が得られる重合体を得るためには精密な製造方法が要求され、その自由度が小さい。また、特開平7-138422号公報には、高熔融張力ポリプロピレンを製造する手段として結晶性ポリプロピレンを有機過酸化物で処理する方法が記載されている。この方法では有

機過酸化物による処理のため着色や臭いの問題は発生し易く、取扱いが厄介である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、以上のような状況から、押出特性に優れ、臭気が無く、食品の味覚に影響を与えず、リサイクル特性や二次加工性に優れたポリプロピレン樹脂組成物を提供することである。

【0005】

10 【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の如き課題を有するポリプロピレン樹脂組成物について鋭意検討した結果、特定粘度のプロピレン単独重合体または共重合体をブレンドした熔融粘弾性パラメーターが特定範囲のポリプロピレン樹脂組成物が、優れた特性を有し、特に表面荒れや押出量低下などの押出特性が改善され、また発泡品のセル形態や発泡倍率などの発泡性能のバランスの向上が達成され、更には発泡シートの二次加工（熱成形）時の耐ドローダウン性の向上や成形サイクルの向上が達成されることを見出し、本発明に到達した。

20 【0006】即ち本発明は以下に示すポリプロピレン樹脂組成物およびその成形体を提供するものである。

【1】(A) 固有粘度 $[\eta]$ が2.8～3.8 dl/gであるポリプロピレン単独重合体またはプロピレンと他のオレフィンとの共重合体が40～85重量部および (B) 固有粘度 $[\eta]$ が0.8 dl/g以下であるプロピレン単独重合体またはプロピレンと他のオレフィンとの共重合体が60～15重量部からなり、熔融粘弾性パラメーターが下記(1)～(3)式を満たすポリプロピレン樹脂組成物。

$$30 \quad 4 \times 10^3 \leq \eta^* \leq 8 \times 10^4 \quad (1)$$

$$2 \times 10^1 \leq G' \leq 2 \times 10^2 \quad (2)$$

$$P \text{ 値} \geq 40 \quad (3) \quad \text{式中、} \eta^* \text{は複素粘度 (Pa} \cdot \text{s)}, G' \text{は貯蔵弾性率 (Pa) である。}$$

【2】(B) 成分の立体規則性指標が97%以上である上記1のポリプロピレン樹脂組成物。

【3】(A) 成分の立体規則性指標が97%以上である上記2のポリプロピレン樹脂組成物。

【4】更に (C) 他の樹脂を含有する上記1～3の何れかのポリプロピレン樹脂組成物。

40 【5】上記1～4の何れかのポリプロピレン樹脂組成物からなる成形品。

【6】上記1～4の何れかのポリプロピレン樹脂組成物からなる発泡成形品。

【7】上記1～4の何れかのポリプロピレン樹脂組成物からなるシート。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、(A) 固有粘度 $[\eta]$ が2.8～3.8 dl/gであるプロピレン単独重合体またはプロピレンと他のオレフィンとの共重合体が40～85重量部および (B) 固

3

有粘度 $[\eta]$ が0.8dl/g以下であるプロピレン単重合体またはプロピレンと他のオレフィンとの共重合体が60~15重量部からなるものである。プロピレン共重合体に用いられる他のオレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘブテン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、ブタジエン、イソプレン、ビベリレン等を挙げることができる。これらのオレフィンは1種用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0008】本発明において固有粘度 $[\eta]$ は、常法によりテトラリンに溶解した試料について135℃で測定したものである。

(A) 高粘度成分の固有粘度 $[\eta]$ は2.8~3.8dl/g、好ましくは2.9~3.6dl/gである。高粘度成分の固有粘度が2.8dl/g未満では押出特性が不十分で、発泡成形した場合、セル形態に優れた、発泡倍率の高い発泡成形品が得られない。また高粘度成分の固有粘度が3.8dl/gを越えると流動性が悪化し、成形体にゲルが多発し易い。高粘度成分の量は、40~85重量部、好ましくは50~80重量部であり、これにより独立気泡率の高い発泡成形品が得られる。該粘度成分の量が40重量部未満では高い発泡成形品が得られず、85重量部を越えると流動性が悪化し、生産性に支障をきたすと共にゲルが発生し易くなる。

(B) 低粘度成分の固有粘度 $[\eta]$ は0.8dl/g以下、好ましくは0.7dl/g以下である。低粘度成分の固有粘度が0.8dl/gを越えると流動性が悪化する。低粘度成分の量は、60~15重量部、好ましくは50~20重量部である。該粘度成分の量が15重量部未満では流動性が悪化し、60重量部を越えると発泡倍率の高い発泡成形品が得られない。

【0009】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、下記の熔融粘弾性パラメーター式を満たすものである。

$$4 \times 10^3 \leq \eta^* \leq 8 \times 10^4, \text{好ましくは } 1 \times 10^4 \leq \eta^* \leq 6 \times 10^4$$

$$2 \times 10^1 \leq G' \leq 2 \times 10^2, \text{好ましくは } 4 \times 10^1 \leq G' \leq 1.5 \times 10^2$$

P値 ≥ 40 、好ましくはP値 ≥ 50

式中、 η^* は複素粘度(Pa·s)、 G' は貯蔵弾性率(Pa)であり、これらはRMS-800(レオメトリックス社製)により測定される。複素粘度は、試料に周波数 ω の正弦歪みを与えた時に得られる貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ 、損失弾性率 $G''(\omega)$ を用いて、次式で定義される。

【0010】

【化1】

4

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sqrt{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2}}{\omega}$$

【0011】ここで貯蔵弾性率は歪みと同位相の弾性率の成分であり、損失弾性率は90°歪より位相が進んだ成分である。

測定条件は温度：190℃、歪み：30%、周波数：100~0.01rad/secであり、測定形状はプレート&プレートである。複素粘度 η^* 及び貯蔵弾性率 G' は周波数が0.01rad/secの時の値であり、P値は G' が 2×10^1 (Pa)の時の周波数をW1、 G' が 2×10^2 (Pa)の時の周波数をW2とした時、P値=W2/(10×W1)である。 η^* が 4×10^3 未満では、発泡成形品に破泡が多発する。また、 η^* が 8×10^4 を越えると、樹脂組成物の流動性が悪化する。 G' が 2×10^1 未満では、発泡成形品に破泡が多発する。また G' が 2×10^2 を越えると、樹脂組成物の流動性が悪化する。P値が40未満では、発泡成形品に破泡が多発する。

【0012】本発明のプロピレン樹脂組成物において、(B)成分の立体規則性指標が97%以上であることが好ましく、97.5%以上であることが更に好ましい。また(A)成分の立体規則性指標も97%以上であることが好ましく、97.5%以上であることが更に好ましい。(A)成分や(B)成分の立体規則性指標が97%以上であると、剛性に優れた樹脂組成物が得られる。また、剛性の高い発泡成形品が得られる。

【0013】この立体規則性指標は(A)成分または(B)成分を¹³C-NMR測定し、メチル領域のmmmm(化学シフト21.86ppm)、mmmr(同21.62ppm)、mmrr(同21.07ppm)、mmrm+rrmr(同20.88ppm)、rrrr(同20.36ppm)およびmrrm(同19.95ppm)由来のPmmmm、Pmmmr、Pmmrr、Pmmrm+rrmr、PrrrrおよびPmrrmを用いて以下の式により計算される。

$$\text{立体規則性指標}(\%) = \text{Pmmmm} \times 100 / (\text{Pmmmm} + \text{Pmmmr} + \text{Pmmrr} + \text{Pmmrm} + \text{rrmr} + \text{Prrrr} + \text{Pmrrm})$$

なお、Pmmmr、Pmmrr、Pmmrm+rrmr、PrrrrおよびPmrrmは対応する各ピークのベースラインからの高さにより決定される。mmmr由来のピークはmmmm由来のピークのテーリング上に乗るため、常法に従ってmmmrのベースラインからmmmmのテーリングの寄与を差し引き、Pmmmrが決定される。なお、試料の¹³C-NMR測定は以下の条件で行われる。

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重

50 水素化ベンゼン(90/10vol%)混合溶媒

濃度 : 150mg/3ml
 溶解濃度 : 140℃
 測定装置 : 日本電子社製 JEM-EX400N
 MR装置
 パルス幅 : 8.7μs/45°
 パルス繰り返し時間 : 4s
 測定温度 : 130℃
 積算回数 : 1000回

【0014】本発明の各成分のうち、プロピレン樹脂組成物の製造方法としては、オレフィン重合触媒の存在下、プロピレンを(共)重合させたプロピレンの単独重合体または共重合体をブレンドすることにより製造される。また、オレフィン重合触媒の存在下、プロピレンを(共)重合させた後、重合活性点を失活させないで、さらにプロピレンを(共)重合させて製造する多段重合による方法も挙げられる。

【0015】重合に用いるオレフィン重合用触媒としては、周期律表第4族の遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物からなるチーグラ-ナッタ触媒(特公昭53-3356号公報等)や、マグネシウム化合物と周期律表第4族の遷移金属化合物を電子供与体の存在下または不在下で接触して得られる触媒成分と有機アルミニウム化合物からなる高活性型のチーグラ-ナッタ触媒(特開昭53-43094号公報、特開昭55-135102号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭56-18606号公報等)、あるいはまたメタロセン触媒と呼ばれる触媒(特開昭58-19309号公報、特開平2-167307号公報等)等が挙げられる。本発明においては、剛性をできるだけ高くする観点から、ポリプロピレンの立体規則性をできるだけ高くできる触媒を選択することが望ましく、例えば、メソペンタッド分率で92%以上のアイソタクチックポリプロピレンを与える触媒系が好ましい。

【0016】前記のチーグラ-ナッタ触媒における周期律表第4族の遷移金属化合物としては、遷移金属ハロゲン化合物が挙げられる。遷移金属ハロゲン化合物としては、チタンのハロゲン化合物等が好ましく、特に三塩化チタン等が好適である。この三塩化チタンとしては、四塩化チタンを種々の方法で還元したもの;これらをさらにボールミル処理および/または溶媒洗浄(例えば不活性溶媒および/または極性化合物含有不活性溶媒を用いる洗浄)して活性化したもの;三塩化チタンまたは三塩化チタン共晶体(例えば、 $TiCl_3 + (1/3)AlCl_3$)をさらにアミン、エーテル、エステル、イオウ、ハロゲンの誘導体、有機もしくは無機の窒素化合物またはリン化合物等と共粉砕処理したもの;エーテル化合物の存在下に液化化した三塩化チタンから析出させて得られるもの;特公昭53-3356号公報に記載される方法により得られたもの等を挙げることができる。

【0017】また、高活性型チーグラ-ナッタ触媒に

使用する遷移金属化合物としては、チタン化合物が好ましく、特にハロゲン含有チタン化合物が好ましい。ハロゲンとしては塩素原子が好ましく、遷移金属化合物としては特に四塩化チタンが好適である。遷移金属化合物は、単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。高活性型チーグラ-ナッタ触媒の担体を使用するマグネシウム化合物としては、マグネシウムハライド(塩化マグネシウム等)、アルコキシマグネシウム(ジエトキシマグネシウム等)等が好ましい。マグネシウム化合物は、単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。高活性型触媒の電子供与体に関しては、内部ドナーとして用いる第三成分としての電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸、マロン酸、有機酸もしくは無機酸のエステル類、モノエーテル、ジエーテルもしくはポリエーテル等のエーテル類等の含酸素電子供与体や、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等の含窒素電子供与体を挙げることができる。これらの中で、特にエステル部の有機基が直鎖、分岐または環状の脂肪族炭化水素である芳香族ジカルボン酸のエステル類(ジ-n-ブチルマロン酸ジ-n-ブチル等)やマロン酸エステル類(シクロペンチルマロン酸ジ-n-ブチル等)が好適である。内部ドナーとしての電子供与体は単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。一方、外部ドナーとして用いる電子供与体としては、アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物、窒素含有化合物、リン含有化合物、酸素含有化合物を用いることができる。特にアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物を用いることが好ましく、なかでも(1,1,2-トリメチルプロピルシクロペンチルジメトキシシラン、1,1-ジメトキシ-2,6-ジメチル-1-シラシクロヘキサン等)が好適である。外部ドナーとしての電子供与体は単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0018】触媒の他成分である有機アルミニウム化合物としては、式 AlR_nX_{3-n} (式中、Rは炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基または炭素数6~10のアリール基を示し、Xはハロゲン原子を示し、nは $0 < n \leq 3$ を満たす値である。)で表わされる化合物等が好適である。具体的には、例えばトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジエチルアルミニウムモノアイオダイド、ジエチルアルミニウムモノエトキサイド、ジイソブチルアルミニウムモノイソブトキサイド、ジエチルアルミニウムモノハイドライド、ジイソブチルアルミニウムモノハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどが挙げられ、これらの一種または二種以上を用いることができる。

【0019】メタロセン系触媒としては、特開昭58-

19309号公報、特開昭61-130314号公報、特開平3-163088号公報、特開平4-300887号公報、特開平4-211694号公報、特表平1-502036号公報等に記載されるようなシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基等を1又は2個配位子とする遷移金属化合物、及び該配位子が幾何学的に制御された遷移金属化合物が挙げられ、活性点の性質が均一であることを特徴とするものである。これらの遷移金属化合物中の遷移金属としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウムを好ましく挙げることができる。

【0020】具体的なメタロセン系触媒としては、シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジアルキル、インデニルジルコニウムトリクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(ジメチルシリレン)(ジメチルシリレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(ジメチルシリレン)-ビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(ジメチルシリレン)-ビス(ペンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(エチレン)(エチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(エチレン)(エチレン)-ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(エチレン)(エチレン)-ビス(4,7-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(第3級ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(第3級ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジクロリド、(メチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド等及びこれらの化合物におけるジルコニウムをハフニウム、又はチタンに置換したものを挙げることができる。

【0021】また、同時に用いられる助触媒としては、上記の公報に記載されているものを用いることができる。好ましい助触媒として、鎖状又は環状アルミノキサン(例えば、メチルアルミノキサン)、イオン性化合物(例えば、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸N,N-ジメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム)、ルイス酸(例えば、トリフェニル硼酸、トリス(ペンタフルオロフェニル)硼酸等の硼素化合物)、アルキルアルミニウム(例えば、トリエチルアルミニウム、イソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム)等を挙げることができる。

【0022】プロピレン重合部は、前記の触媒の存在下、通常、次の重合条件、すなわち、重合温度を通常0~100℃、好ましくは30~90℃とし、重合圧力を通常0.01~45kg/cm²、好ましくは0.05~40kg/cm²の範囲に設定して行う。重合時間は、通常0.1~10時間の範囲とすれば充分である。なお、この重合にあたって、プロピレンを比較的低温、低圧下で予備重合を行っておくことも有効である。予備重合量としては、グラム触媒当たり1~1000重量%、好ましくは3~800重量%である。予備重合に用いられるモノマーとしては、炭素数が2以上の α -オレフィン、好ましくはプロピレンが挙げられる。予備重合の条件は、温度1~80℃、好ましくは20~60℃、圧力は大気圧~10kg/cm²G、好ましくは0.05~5kg/cm²G、時間は1分~24時間、好ましくは5分~12時間が挙げられる。また、予備重合においては、必要に応じて、水素ガスの他、特に低固有粘度側の製造においてジエチル亜鉛(TEAL-SSとの併用が特に有効)を導入し分子量を調節してもよい。

【0023】一方、多段重合による製造は、前記重合を行なった後、活性点を失活させないようにして、1又は2以上の重合槽を用い、二段重合あるいはそれ以上の多段重合によりプロピレンを(共)重合させることにより製造することができる。すなわち、前記プロピレン重合部(第一段重合)した後、その重合槽に、さらにプロピレンを導入して(共)重合(第二段重合)することによって製造できる。このように、二回の重合プロセスを経て製造する方法を二段階重合、或いは単に二段重合とも言う。本発明においては、二段重合で行ってもよく、二回以上の重合プロセスを経て製造する多段重合によって製造してもよい。また、前記プロピレン重合部を製造(第一段重合)した後、触媒活性を失わない状態で別の重合槽に移送し、そこでプロピレンを導入して(共)重合することによっても製造できる。あるいは第一段重合部の重合槽とは別の重合槽でプロピレンを導入して(共)重合を行うことによっても製造できる。さらに、第二段目以降の重合においては、新たに立体規則性触媒を添加して行ってもよく、また添加せずに行ってもよい。この場合、新たに添加する立体規則性触媒は、前記のような予備重合を行ったものでもよい。

【0024】二段階重合(あるいはそれ以上の多段重合)による場合もあるいは別の重合槽で共重合する場合も、重合反応は、前記第一段重合と同様の重合温度、重合圧力の範囲にて行うことができるし、水素ガス等の導入により分子量を調節してもよい。なお、本発明における低固有粘度側成分の製造においては、ジエチル亜鉛(TEAL-SSとの併用が特に有効)を導入して行うと効果が高い。

【0025】前記の第一段および第二段の(共)重合は、公知の重合方法を適用することができ、例えば、ス

ラリー重合、溶液重合、気相重合あるいはプロピレンや他の α -オレフィン等のモノマーを媒体とした液相重合などを挙げることができる。スラリー重合で行う場合には、溶媒として、通常の立体規則性触媒による重合に使用される溶媒を用いればよく、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン等の不活性炭化水素溶媒等を挙げることができる。なかでもヘキサン、ヘプタン、オクタン等が好適に用いられる。第一段および第二段以降の(共)重合においては、分子量を調節することもできる。分子量の調節は、各種の手法が適用できるが、通常は立体規則性重合等に用いる分子重量調節剤、例えば水素ガスの他、ジエチル亜鉛(TEAL-SSとの併用が特に有効)を導入して行うと効果が高い。

【0026】このようにして得られる重合生成物は、重合後、未反応モノマー、溶媒等を分離され、さらに必要に応じて脱灰工程、洗浄工程を経て、乾燥工程が施される。なお、ホモ部とランダム部を別々の重合槽で重合した場合には、前記の処理を実施した上で、両者を所定割合で配合し、バンバリーミキサーや二軸混練機等を用いて混練することによっても本発明のプロピレン樹脂組成物が得られる。

【0027】本発明のプロピレン樹脂組成物を製造する別の方法としては、プロピレンの単独重合体または共重合体をパウダーブレンドする方法が挙げられる。パウダーブレンドには、単独重合体または共重合体を2成分以上ブレンドしてもよい。ブレンド方法としては、前記のバンバリーミキサーや二軸混練機等を用いて混練する方法が挙げられる。

【0028】なお、本発明における各成分は、各々分子量分布が広いことが成形性の観点からより好ましく、好ましくは分子量分布の広い重合体を与える内部ドナー及び外部ドナーを用いることが望ましい。前記の電子供与体の中でも、1, 1, 2トリメチルプロピルシクロペン

※ 押出機：田辺プラスチック機械製 V30型単軸押出機

(スクリー径30mm、L/D40)

発泡剤：永和化成工業製 EE205 5重量部

押し出し条件：温度 C1...210℃、C2...220℃、

C3~C5...180℃、ダイ...180℃

回転数 50rpm

押し出し量 5kg/hr

発泡品の形状：棒状

得られた発泡成形品の重量を水没法により求めた体積で除することにより密度を求め発泡倍率を求めた。さらに、断面のセルの観察を行った。

【0032】実施例1

(I) A成分の製造

〔1〕予備重合

5リットルのガラス製攪拌機及び温度計付き三口フラスコを用いて、モレキュラーシーブス(4A)及び窒素バ

* チルジメトキシシランや1, 1-ジメトキシ-2, 6-ジメチル-1-シラシクロヘキサン或いはシクロペンチルマロン酸ジ-n-ブチル等が好ましい。

【0029】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、以上の(A)成分および(B)成分に加えて、更に(C)成分として他の樹脂を含有させることができる。(C)成分の他の樹脂としては、ポリエチレン(特にLDPE)、ポリブテン-1、ポリイソブテン、ポリペンテンなどのポリ α -オレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレンなどポリジエン系共重合体、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどのビニル系重合体が挙げられる。剛性、耐薬品性、耐熱性といったポリプロピレン樹脂の特質を保持されるように、これらの樹脂を(A)成分および(B)成分のポリプロピレン樹脂に対して30重量%以下、好ましくは15重量%以下で含有させ、これによりシートや発泡成形がポリプロピレン樹脂単品よりも容易になることがある。

【0030】また、本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、必要に応じて帯電防止剤や防曇剤などの表面機能用添加剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、耐候剤、熱安定剤、中和剤、滑剤、造核剤、着色剤、無機又は有機充填剤などの公知の添加剤を配合することができる。更に、気泡径を制御するために、タルクなどの発泡核剤を用いてもよい。本発明のポリプロピレン樹脂組成物からなる成形品としては、特に制限されないが、シートや発泡成形品、例えば発泡シートおよびそれを二次加工して得られるトレイなどが挙げられる。

【0031】

【実施例】次に実施例により本発明を具体的に示すが、

本発明は下記の実施例に限定されるものではない。尚、実施例の各物性は前記の方法により測定した。また、ポリプロピレンを多段重合により製造する場合には加成性から二段目の生成量および固有粘度を求めた。以下の実施例において発泡成形は次のように行なった。

※ 押出機：田辺プラスチック機械製 V30型単軸押出機

(スクリー径30mm、L/D40)

発泡剤：永和化成工業製 EE205 5重量部

押し出し条件：温度 C1...210℃、C2...220℃、

C3~C5...180℃、ダイ...180℃

回転数 50rpm

押し出し量 5kg/hr

発泡品の形状：棒状

得られた発泡成形品の重量を水没法により求めた体積で除することにより密度を求め発泡倍率を求めた。さらに、断面のセルの観察を行った。

【0032】実施例1

(I) A成分の製造

〔1〕予備重合

5リットルのガラス製攪拌機及び温度計付き三口フラスコを用いて、モレキュラーシーブス(4A)及び窒素バ

ブリングにより脱水されたヘプタンを、窒素気流下で4リットル投入した後、常温(23℃)にて、先ずジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)142.3g、次いで、三塩化チタン(丸紅ソルベ社製)20.3gを攪拌しながら添加した。次に、攪拌しながら、常温にてプロピレンを連続投入し、三塩化チタン重量当たり0.8倍量のポリプロピレンが生成するように実施した。これを予備重合触媒とした。

【0033】(2) プロピレン多段重合体の重合
〔一段目の重合(A1成分)〕よく窒素置換し、乾燥した10リットルの耐圧オートクレーブにモレキュラーシーブがよく脱水されたn-ヘプタン6リットルを窒素気流中で仕込んだ。次いで、65°Cにて窒素をプロピレンで置換した後、水を0.28kg/cm² 精密ゲージにて導入し、更にプロピレンを8.0kg/cm² Gになるまで攪拌しながら導入した。上記で得られた予備重合触媒を三塩化チタン重量当たり0.6g仕込んだのち、8.0kg/cm² Gになるようにプロピレンを連続的に導入するとともに、重合温度を65°Cに保持した。2時間重合反応を行った後、大気圧まで脱圧した。

〔二段目の重合(A2成分)〕引き続き、オートクレーブ内気相部を一回窒素置換した後、65°Cにて窒素をプロピレンで置換した。引き続き水を0.06kg/cm² 精密ゲージにて導入し、更にプロピレンを8.0kg/cm² Gになるまで攪拌しながら導入した。プロピレンを8.0kg/cm² Gになるように連続的に導入するとともに、重合温度を65°Cに保持し、40分間重合反応を行った後、大気圧まで脱圧した。

〔重合後処理〕その後、窒素置換した後、1-ブタノール200mlを投入し57°Cにて30分間攪拌し脱灰を行った。更にn-ヘプタンを含む重合パウダーを、ステンレス製の400メッシュの金網を用いて57°Cで分離した後、更に57°Cのn-ヘプタン4リットルを用いて30分間攪拌洗浄後、ステンレス製の400メッシュの金網を用いて重合パウダーを分離し、乾燥させてA成分の重合体を2.2kg得た。固有粘度 $[\eta]$ は3.0dl/gであった。尚、一段目のみ同様に行い後処理を行った場合のポリマー収量は1.8kg(A1成分のみに相当)、固有粘度 $[\eta]$ は2.6であり、加成性から二段目(A2成分)の生成量は0.4kg、固有粘度 $[\eta]$ は4.8と見積もられる。

【0034】(II) B成分の製造

(1) 三成分としての電子供与性化合物、すなわち外部ドナーとして用いる1,1,2-トリメチルプロピルシクロペンチルジメトキシシラン [(Thexyl)(Cyclopentyl)Si(OMe)₂]の合成
300ミリリットルのオートクレーブに2,3-ジメチル-2-ブテン(750ミリリットル、0.60モル)を入れ、それにHSiCl₃(240g, 1.8モル)、2,2'-アゾイソプロピロニトリル(18g, 0.11モル)を加え、120°Cで22時間攪拌した。その後、デカンテーションにより溶液を取り出し、減圧蒸留し(76°C, 6mmHg)、ThexylSiCl₃を得た。1リットルの三口フラスコにTHF(500ミリリットル)を入れ、それにLiAlH₄(67.8g, 1.84モル)を加えた(発熱)。次に、上記のThexylSiCl₃(131.9g, 0.6モル)のTHF溶液を滴下した。滴下後、65°Cに加熱し、一晚還流した。その後、過剰のLiAlH₄を加水分解し、有機層を分離した。それを濃縮、蒸留

(95~98°C)により、ThexylSiH₃を得た。続いて、1リットルの三口にエーテル(600ミリリットル)、ThexylSiH₃(45.0g, 0.39モル)を入れ、0°Cに冷却したCuCl₂(104.9g, 0.78モル)、CuI(1.56g, 8.2ミリモル)を加え、室温で48時間攪拌した。その溶液は、沈殿物を濾別した後、濃縮蒸留し、(134~142°C留分、34.3g, 0.23モル)のThexylSiH₂Clを得た。次に、100ミリリットルの二口フラスコにジエチルエーテル(50ミリリットル)、ThexylSiH₂Cl(3.0g, 19.9ミリモル)を投入し、攪拌しながら別途用意したCyclopentylMgBr/THF(30.0ミリモル)を加え、3時間攪拌を続けた。過剰のCyclopentylMgBrを加水分解し、有機層を分離した。それを濃縮、減圧蒸留し(80~150°C留分、1.0mmHg)、(Thexyl)(Cyclopentyl)SiH₂を得た(1.93g, 10.3ミリモル)。続いて、50ミリリットルの二口フラスコにメタノール(10ミリリットル)、Na(23mg, 1.0ミリモル)を入れ、それに(Thexyl)(Cyclopentyl)SiH₂(1.8g, 9.8ミリモル)を加えた。48時間還流後、濃縮、減圧蒸留し(125°C留分、1.0mmHg)、1.75g(7.1ミリモル)の1,1,2-トリメチルプロピルシクロペンチルジメトキシシラン(Thexyl)(Cyclopentyl)Si(OMe)₂を得た。

【0035】(2) 固体触媒成分の調製

窒素で置換した内容積500ミリリットルの攪拌機付き三口フラスコにジエトキシマグネシウム16g(0.14モル)を投入し、脱水処理したヘプタンを60ミリリットル加えた。40°Cに加熱し、四塩化硅素2.45ミリリットル(22.5ミリモル)を加えた。20分間攪拌した後、ジ-n-ブチルフタレート12.7ミリモル加えた。この溶液を80°Cまで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて77ミリリットル(0.70モル)滴下した。内温を110°Cとし、2時間攪拌して担持操作とした。その後、脱水ヘプタンを用いて十分に洗浄を行った。更に、四塩化チタンを122ミリリットル(1.12モル)加え、内温を110°Cとし、2時間攪拌し、2回目の担持操作とした。その後、脱水ヘプタンを用いて充分洗浄を行い固体触媒成分を得た。

【0036】(3) 予備重合

5リットルのガラス製攪拌機及び温度計付き三口フラスコを用いて、モレキュラーシーブス(4A)及び窒素パブリックにより脱水されたヘプタンを、窒素気流下で4リットル投入した後、常温(23°C)にて、先ずトリエチルアルミニウム(日本アルキルアルミ社製TEAL-SS)26.8ミリモル、次いで、(1)で調製した1,1,2-トリメチルプロピルシクロペンチルジメトキシシラン2.5ミリモル、更に固体触媒成分をTi原子当たり5.3ミリモル(13.8g-固体触媒)を攪拌しながら添加した。次に、攪拌しながら、常温にてプロピレンを連続投入し、固体触媒重量当たり0.3倍量のポリプロピレンが生成するように実施した。これを予備重合触媒とした。

【0037】(4) プロピレン重合体(B成分)の製造

よく窒素置換し、乾燥した10リットルの耐圧オートクレーブにモレキュラーシーブがよく脱水されたn-ヘプタン

10

20

30

40

50

6リットルを窒素気流中で仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(日本アルキルアルミ社製TEAL-SS)7.5ミリモル及び(1)で調製した1,1,2-トリメチルプロピルシクロペンチルジメトキシシラン0.5ミリモル、ジエチル亜鉛(日本アルキルアルミ社製)10ミリモルを加えた後、80℃にて窒素をで置換した後、水素2kg/cm²を精密ゲージにて導入し、更にプロピレンを8.0kg/cm²Gになるまで攪拌しながら導入した。上記(3)で得られた予備重合触媒をTi原子換算で0.05ミリモル仕込んだのち、8.0kg/cm²Gになるようにプロピレンを連続的に導入するとともに、重合温度を80℃に保持した。1.5時間重合反応を行った後、大気圧まで脱圧した。n-ヘプタンを含む重合パウダーを、ステンレス製の400メッシュの金網を用いて57℃で分離した後、更に57℃のn-ヘプタン4リットルを用いて30分間攪拌洗浄後、ステンレス製の400メッシュの金網を用いて重合パウダーを分離し、乾燥させてB成分の重合体を1.0kg得た。固有粘度は0.68dl/gであった。

【0038】(III) ポリプロピレン樹脂組成物の製造
上記のA成分(55重量部)およびB成分(45重量部)に、中和剤として、ステアリン酸カルシウムを1500ppm、DHT-4Aを500ppm、酸化防止剤としてP-EPOを750ppm、イルガノックス1010を1500ppm加え、よく混合させた後、20mm単軸混練押出機にて熔融混練造粒し、ペレットを作成した。その後、試料AおよびBを東洋精機社製の小型二軸混練機で表1の配合比にしたがって回転数120rpm、設定温度は各位置200℃で混練し、600gずつペレットを作成した。ペレットの一部につき所定の構造解析および粘弾性測定を行い、残りのペレットで発泡成形を行った。構造解析および粘弾性測定および発泡成形の結果を第1表に示す。

【0039】実施例2

実施例1においてA成分の製造に用いる固体触媒調整をB成分と同様に行い、B成分と同様の固体触媒を用いた上で予備重合および重合体の製造を以下に行なった以外は実施例1と同様とした。構造解析および粘弾性測定および発泡成形の結果を第1表に示す。

(予備重合) 5リットルのガラス製攪拌機及び温度計付き三口フラスコを用いて、モレキュラーシーブス(4A)及び窒素バブリングにより脱水されたヘプタンを、窒素気流下で4リットル投入した後、常温(23℃)にて、先ずトリエチルアルミニウム(TEA)26.8ミリモル、次いで、(1)で調製した1,1,2-トリメチルプロピルシクロペンチルジメトキシシラン2.5ミリモル、更に固体触媒成分をTi原子当たり5.3ミリモル(13.8g-固体触媒)を攪拌しながら添加した。次に、攪拌しながら、常温にてプロピレンを連続投入し、固体触媒重量当たり0.3倍量のポリプロピレンが生成するように実施した。これを予備重合触媒とした。

(プロピレン重合体(A成分)の製造) よく窒素置換し、乾燥した10リットルの耐圧オートクレーブにモレキュラーシーブでよく脱水されたn-ヘプタン6リットルを窒素気流

中で仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(TEA)7.5ミリモル及び(1)で調製した1,1,2-トリメチルプロピルシクロペンチルジメトキシシラン0.5ミリモルを加えた後、80℃にて窒素をプロピレンガスで置換した後、水素を0.15kg/cm²を精密ゲージにて導入し、更にプロピレンを8.0kg/cm²Gになるまで攪拌しながら導入した。上記により得られた予備重合触媒をTi原子換算で0.05ミリモル仕込んだのち、8.0kg/cm²Gになるようにプロピレンを連続的に導入するとともに、重合温度を80℃に保持した。2時間重合反応を行った後、大気圧まで脱圧した。n-ヘプタンを含む重合パウダーを、ステンレス製の400メッシュの金網を用いて57℃で分離した後、更に57℃のヘプタン4リットルを用いて30分間攪拌洗浄後、ステンレス製の400メッシュの金網を用いて重合パウダーを分離し、乾燥させて最後の重合体を1.2kg得た。固有粘度は3.0dl/gであった。

【0040】実施例3～6

実施例1においてA成分に出光石油化学社製E-105GMを用い、B成分の重合体を以下のように製造して、A成分とB成分の比率を変えた以外は実施例1と同様とした。構造解析および粘弾性測定および発泡成形の結果を第1表に示す。

【0041】(触媒の調製)

(1) マグネシウム化合物の調製

内容積約6リットルの攪拌機付きのガラス製反応器を窒素ガスで十分に置換し、これにエタノール〔和光純薬(株)製、試薬特級〕約2400g、ヨウ素〔和光純薬(株)製、試薬特級〕16g及び平均粒径350μmの類粒状金属マグネシウム160gを仕込み、攪拌しながら環流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで、加熱下で反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状生成物を含む反応液を減圧下で乾燥させることにより、マグネシウム化合物(固体生成物)を得た。

【0042】(2) 固体触媒成分の調製

窒素ガスで十分に置換した内容積500ミリリットルのガラス製三口フラスコに、上記(1)で得られたマグネシウム化合物16g、精製ヘプタン80ミリリットル、四塩化ケイ素2.4ミリリットル及びフタル酸ジエチル2.3ミリリットルを仕込んだ。系内を90℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン77ミリリットルを投入し、110℃で2時間反応させた後、さらに四塩化チタン122ミリリットルを加え、110℃で2時間反応させ、次いで精製ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分を得た。

【0043】(3) 予備重合

5Lのガラス製攪拌機及び温度計付き三口フラスコを用いて、モレキュラーシーブ(4A)及び窒素バブリングにより、脱水されたヘプタンを、窒素気流下で4L投入した後、常温(25℃)にて、まずトリエチルアルミニウム(TEA)26.8ミリモル、次にジシクロペンチ

ルジメトキシシラン(DCPDMS)2.5ミリモル、更に固体触媒成分をTi原子当たり5.3ミリモル(13.8g-固体触媒)を攪拌しながら添加した。次に攪拌しながら常温にてプロピレンを連続投入し、固体触媒当たり0.3倍量のプロピレンが生成するように実施、これを予備重合触媒として以下の重合に使用した。

【0044】(プロピレン重合体(B成分)の製造)よく窒素置換し、乾燥した10Lの耐圧オートクレーブに、モレキュラーシーブでよく脱水されたn-ヘプタン6Lを窒素気流中で仕込んだ。次いでトリエチルアルミニウム(TEA)7.5ミリモル及びDCPDMS0.5ミリモルを加えた後、80℃にて窒素をプロピレンで置換*

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ブレンド比 (A/B)	55/45	55/45	55/45	75/25	40/60	85/15
固有粘度比 (A/B)	3.0/0.68	3.0/0.68	2.96/0.68	2.96/0.68	2.96/0.68	2.86/0.68
製法	ブレンド	ブレンド	ブレンド	ブレンド	ブレンド	ブレンド
貯蔵弾性率 (Pa)	72	83	81.9	120	21	186
複素粘度 ($\times 10^4 \text{Pa}\cdot\text{s}$)	2.01	1.91	1.86	6.71	0.42	7.91
P値	109	106	101	54.8	125	40
A成分の立体規則性指標(%)	92.3	97.4	92.2	92.2	92.2	92.2
B成分の立体規則性指標(%)	97.5	97.5	97.6	97.6	97.6	97.6
発泡倍率 (倍)	2.6	2.5	2.5	2.2	2	2
セル形態	破泡が少なく、セル数が多い	破泡が少なく、セル数が多い	破泡が少なく、セル数が多い	破泡が少なく、セル数が多い	若干破泡があるが、セル数が多い	若干破泡があるが、セル数が多い

【0046】実施例7

固体触媒成分の調整、予備重合等を実施例1の(II)B成分の調整(1)~(3)に用いた方法と同様に行なった上で、A成分およびB成分の重合体を以下のように多段重合法にて連続的に製造した以外は実施例1と同様とした。構造解析および粘弾性測定および発泡成形の結果を第2表に示す。

【一段目の重合(A成分の製造)】よく窒素置換し、乾燥した10リットルの耐圧オートクレーブにモレキュラーシーブでよく脱水されたn-ヘプタン6リットルを窒素気流中で仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(日本アルキルアルミ社製TEAL-SS)7.5ミリモル及び(1)で調製した1,1,2-トリメチルプロピル-シクロペンチルジメトキシシラン0.5ミリモルを加えた後、80℃にて窒素をプロピレンガスで置換した後、水素0.15kg/cm²を精密ゲージにて導入し、更にプロピレンを8.0kg/cm²Gになるまで攪拌しながら導入した。上記(3)で得られた予備重合触媒をTi原子換算で0.05ミリモル仕込んだのち、8.0kg/cm²Gになるようにプロピレンを連続的に導入するとともに、重合温度を80℃に保持した。2時間重合反応を行った後、大気圧まで脱圧した。

【二段目の重合(B成分の製造)】引き続き、オートクレーブ内気相部を窒素で一回置換した後、窒素気流下にてジエチル亜鉛(DEZ:日本アルキルアルミ社製)10mmolを加え、窒素をプロピレンで置換し、水素を2.0kg/cm²導入した。更にプロピレンを8.0kg/cm²Gになるまで攪拌しながら導入し、8.0kg/cm²Gになるようにプロピレンを連続的に導入するとともに、重合温度を80℃に保持した。

*後、水素4.5kg/cm²を精密ゲージにて導入し、さらにプロピレンを8.0kg/cm²Gになるまで攪拌しながら導入した。次に上記で得られた予備重合触媒をTi原子換算で0.05mmol仕込んだ後、8.0kg/cm²Gになるようにプロピレンを連続的に導入するとともに、重合温度を80℃に保持して2時間反応を行った。得られたスラリーの溶媒をエバポレーターで減圧留去した後、真空乾燥してプロピレン重合体(B成分)600グラムを得た。固有粘度は0.7dl/gであった。

【0045】

【表1】

1.5時間重合を行った後、大気圧まで脱圧し、n-ヘプタンを含む重合パウダーを、ステンレス製の400メッシュの金網を用いて57℃で分離した後、更に57℃のヘプタン4リットルを用いて30分間攪拌洗浄後、ステンレス製の400メッシュの金網を用いて重合パウダーを分離し、乾燥させて重合体を2.2kg得た。固有粘度は1.96dl/gであった。尚、一段のみ同様に行い後処理を行った場合のA成分の収量は1.2kg、固有粘度は3.0dl/gであったことにより、B成分の収量は1.0kg、固有粘度は0.68dl/gであると見積もられる。

【0047】実施例8

実施例7において二段目の重合(B成分の製造)の重合時間を1.5時間から40分間とし、A成分とB成分の比率を変えた以外は実施例7と同様とした。B成分の収量は0.4kgと見積もられた。構造解析および粘弾性測定および発泡成形の結果を第2表に示す。

【0048】実施例9

実施例7において一段目の重合(A成分の製造)の水素分圧0.15kg/cm²を0.1kg/cm²とし、二段目の重合(B成分の製造)のDEZ使用量10ミリモルを13ミリモルとした以外は実施例7と同様とした。収量は2.1kg、固有粘度は2.29dl/gであった。尚、一段のみ同様に行い後処理を行なった場合のポリマー(A成分に相当)収量は1.15kg、固有粘度は3.6dl/gであったことからB成分の収量は0.95kg、固有粘度は0.65dl/gと見積もられる。構造解析および粘弾性測定および発泡成形の結果を第2表に示す。

【0049】実施例10

(1) 三成分としての電子供与性化合物、すなわち外部ドナーとして用いる1,1,2-トリメチルプロピル-シクロペンチルジメトキシシラン [(Thexyl) (Cyclopentyl) Si(OMe)₂]の合成

300ミリリットルのオートクレーブに2,3-ジメチル-2-ブテン(750ミリリットル、0.60モル)を入れ、それにHSiCl₃(240g, 1.8モル)、2,2'-アゾイソプロピロニトリル(18g, 0.11モル)を加え、120°Cで22時間攪拌した。その後、デカンテーションにより溶液を取り出し、減圧蒸留し(76°C, 6mm Hg)、ThexylSiCl₃を得た。

1リットルの三口フラスコにTHF(500ミリリットル)を入れ、それにLiAlH₄(67.8g, 1.84モル)を加えた(発熱)。次に、上記のThexylSiCl₃(131.9g, 0.6モル)のTHF溶液を滴下した。滴下後、65°Cに加熱し、一晚還流した。その後、過剰のLiAlH₄を加水分解し、有機層を分離した。それを濃縮、蒸留(95~98°C)により、hexylSiH₃を得た。続いて、1リットルの三口にエーテル(600ミリリットル)、ThexylSiH₃(45.0g, 0.39モル)を入れ、0°Cに冷却したCuCl₂(104.9g, 0.78モル)、CuI(1.56g, 8.2ミリモル)を加え、室温で48時間攪拌した。その溶液は、沈殿物を濾別した後、濃縮、蒸留し、(134~142°C留分、34.3g, 0.23モル)のThexylSiH₂Clを得た。

次に、100ミリリットルの二口フラスコにジエチルエーテル(50ミリリットル)、ThexylSiH₂Cl(3.0g, 19.9ミリモル)を投入し、攪拌しながら別途用意したCyclopentylMgBr/THF(30.0ミリモル)を加え、3時間攪拌を続けた。過剰のCyclopentylMgBrを加水分解し、有機層を分液した。それを濃縮、減圧蒸留し(80~150°C留分、1.0mmHg)、(Thexyl) (Cyclopentyl) SiH₂を得た(1.93g, 10.3ミリモル)。続いて、50ミリリットルの二口フラスコにメタノール(10ミリリットル)、Na(23mg, 1.0ミリモル)を入れ、それに(Thexyl) (Cyclopentyl) SiH₂(1.8g, 9.8ミリモル)を加えた。48時間還流後、濃縮、減圧蒸留し(125°C留分、1.0mmHg)、1.75g (7.1ミリモル)の1,1,2-トリメチルプロピル-シクロペンチルジメトキシシラン(Thexyl) (Cyclopentyl) Si(OMe)₂を得た。

【0050】(2) 第三成分としての電子供与体、すなわち内部ドナーとして用いるシクロペンチルマロン酸ジ-n-ブチルの合成

内容積500ミリリットルの攪拌器付三口フラスコを窒素ガスで置換した後、窒素気流下にて、水素化ナトリウム7.2g (0.3モル)および脱水テトラヒドロフラン250ミリリットルを加えた。攪拌を開始し、0°Cまで冷却したのち、マロン酸ジ-n-ブチル66ミリリットル(0.3モル)を、温度を保持しながら30分間かけて滴下した。滴下終了後、室温まで昇温してシクロペンチルプロミド32ミリリットルを滴下し、4時間還流した。室温まで冷却後、水素化ナトリウム10gおよびシクロペンチルプロミド32ミリリットルを加え、さらに4時間還流した。得られた反応液を水200ミリリ

ットルにて洗浄し、減圧蒸留してシクロペンチルマロン酸ジ-n-ブチル20gを得た。収率は12.8%であった。

【0051】(3) 固体触媒成分の調製

内容積500ミリリットルの攪拌器付三口フラスコを窒素で置換した後、脱水処理したヘプタンを60ミリリットル、ジエトキシマグネシウム4.0g (35ミリモル)を投入した。40°Cにて20分間加熱した後、

(2)で得られたシクロペンチルマロン酸ジ-n-ブチル1.24ミリリットル(4.4ミリモル)を添加した。この溶液を90°Cまで昇温し、引き続き四塩化チタン116ミリリットル(1.04モル)に加え、内温110°Cで、2時間攪拌し担持操作を行った。その後脱水ヘプタンを用いて十分洗浄を行った。さらに、四塩化チタンを116ミリリットル(1.04モル)に加え、内温110°Cで、2時間攪拌して2回目の担持操作を行った。その後脱水ヘプタンを用いて十分洗浄を行い固体成分を得た。チタン担持量は、2.04重量%であった。

【0052】(4) 予備重合

5リットルのガラス製攪拌機及び温度計付き三口フラスコを用いて、モレキュラーシーブス(4A)及び窒素パブリックにより脱水されたヘプタンを、窒素気流下で4リットル投入した後、常温(23°C)にて、先ずトリエチルアルミニウム(TEA)26.8ミリモル、次いで、(1)で得た1,1,2-トリメチルプロピル-シクロペンチルジメトキシシラン(Thexyl) (Cyclopentyl) Si(OMe)₂2.5ミリモル、更に(3)で得た固体触媒成分をTi原子当たり5.3ミリモル(12.2g-固体触媒)を攪拌しながら添加した。次に攪拌しながら常温にてプロピレンを連続投入し、固体触媒当たり0.3倍量のプロピレンが生成するように実施、これを予備重合触媒とした。

【0053】(5) プロピレン多段重合体(A,B成分を多段重合法にて連続的に製造)

【一段目(この場合A成分)の重合】よく窒素置換し、乾燥した10リットルの耐圧オートクレーブに、モレキュラーシーブでよく脱水されたn-ヘプタン6リットルを窒素気流中で仕込んだ。次いでトリエチルアルミニウム(TEA)7.5ミリモル及び(1)で調製した1,1,2-トリメチルプロピル-シクロペンチルジメトキシシラン0.5ミリモルを加えた後、80°Cにて窒素をプロピレンで置換後、水素0.15kg/cm²を精密ゲージにて導入し、さらにプロピレンを8.0kg/cm²Gになるまで攪拌しながら導入した。次に上記(3)で得られた予備重合触媒をTi原子換算で0.05ミリモル仕込んだ後、8.0kg/cm²Gになるようにプロピレンを連続的に導入するとともに、重合温度を80°Cに保持した。2時間重合反応を行った後、大気圧まで脱圧した。

【二段目(この場合B成分)の重合】引き続き、オート

クレーブ内気相部を窒素で一回置換した後、窒素をプロピレンで置換し、水素を 5.0 kg/cm^2 導入した。更にプロピレンを 8.0 kg/cm^2 G になるように連続的に導入するとともに、重合温度を 80°C に保持した。80分間重合を行った後、大気圧まで脱圧し、 n -ヘブタンを含む重合パウダーを、ステンレス製の400メッシュの金網を用いて 57°C で分離した後、更に 57°C の n -ヘブタン4リットルを用いて30分間攪拌洗浄後、ステンレス製の400メッシュの金網を用いて重合パウダーを分離し、乾燥させて最後の重合体を得た。また、この時の固有粘度は得られたスラリーの溶媒をエバポレーターで減圧留去した後、真空乾燥してプロピレン重合体(B成分)600グラムを得た。固有粘度は 1.96 dl/g であった。尚、一段目のみ同様に行い後処理を行った場合のポリマー収量は 1.1 kg (A成分のみに相当)、固有粘度は 3.0 dl/g であり、加成性から二段目(B成分)の生成量は 0.9 kg 、固有粘度は 0.68 dl/g と見積もられる。

【0054】実施例1

実施例1(I) A成分の製造に用いた予備重合触媒を用い、A成分およびB成分の製造を以下のように多段重合法にて行なった以外は実施例1と同様とした。構造解析および粘弾性測定および発泡成形の結果を第2表に示す。

【予備重合】実施例1(I) A成分と同様に行なった。

【一段目の重合(A成分の製造)】よく窒素置換し、乾燥した10リットルの耐圧オートクレーブにモレキュラーシーブでよく脱水された n -ヘブタン6リットルを窒素気流中で仕込んだ。次いで、 65°C にて窒素をプロピレンガスで置換した後、水素を 0.2 kg/cm^2 精密ゲージにて導入し、更にプロピレンを 8.0 kg/cm^2 G になるまで攪拌しながら導入した。上記(3)で得られた予備重合触媒を三塩化チタン重量当たり 0.6 g 仕込んだのち、 8.0 kg/cm^2 G になるようにプロピレンを連続的に導入するとともに、重合温度を 65°C に保持した。2時間重合反応を行った後、大気圧まで脱圧した。

【二段目の重合(B成分の製造)】引き続き、オートクレーブ内気相部を一回窒素置換した後、 70°C にて窒素をプロピレンガスで置換した。引き続き水素を 5 kg/cm^2 精密ゲージにて導入し、更にプロピレンを 8.0 kg/cm^2 G になるまで攪拌しながら導入した。プロピレンを 8.0 kg/cm^2 G になるように連続的に導入するとともに、重合温度を 70°C に保持し、2.5時間重合反応を行った後、大気圧まで脱

圧した。

【重合後の処理】その後、窒素置換した後、1-ブタノール200mlを投入し 57°C にて30分間攪拌し脱灰を行った。更に n -ヘブタンを含む重合パウダーを、ステンレス製の400メッシュの金網を用いて 57°C で分離した後、更に 57°C の n -ヘブタン4リットルを用いて30分間攪拌洗浄後、ステンレス製の400メッシュの金網を用いて重合パウダーを分離し、もう一度、 57°C の n -ヘブタン4リットルを用いて30分間攪拌洗浄後、ステンレス製の400メッシュの金網を用いて重合パウダーを分離し、乾燥させて最後の重合体を 3.1 kg 得た。固有粘度は 1.96 dl/g であった。尚、一段のみ同様に行い後処理を行った場合のポリマー(A成分に相当)収量は 1.7 kg 、固有粘度は 3.0 dl/g であったことにより、B成分の収量は 1.4 kg 、固有粘度は 0.69 dl/g であると思われる。

【0055】実施例12

実施例2においてA成分の製造を以下のようにした以外は実施例2と同様とした。構造解析および粘弾性測定および発泡成形の結果を第2表に示す。

20 (プロピレン重合体(A成分)の製造) よく窒素置換し、乾燥した10リットルの耐圧オートクレーブにモレキュラーシーブでよく脱水された n -ヘブタン6リットルを窒素気流中で仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(TEA)7.5ミリモル及び(1)で調製した1,1,2-トリメチルプロピル-シクロペンチルジメトキシシラン0.5ミリモルを加えた後、 70°C にて窒素をエチレン/プロピレン流量比 $0.06/1.0(\text{NLM}/\text{NLM})$ の混合ガスで置換した後、水素を 0.25 kg/cm^2 精密ゲージにて導入し、更に 6 kg/cm^2 になるまで攪拌しながら導入した。実施例2のA成分に用いたものと同様の予備重合触媒をTi原子換算で 0.05 ミリモル仕込んだのち、エチレン/プロピレンを流量比 $0.06/1.0(\text{NLM}/\text{NLM})$ にて連続的に導入しながら 70°C に保持し、1時間重合(圧力はフリー状態)を行った(尚、ここでNLMはnormal liters per minuteを示す)。その後、大気圧まで脱圧した。 n -ヘブタンを含む重合パウダーを、ステンレス製の400メッシュの金網を用いて 57°C で分離した後、更に 57°C のヘブタン4リットルを用いて30分間攪拌洗浄後、ステンレス製の400メッシュの金網を用いて重合パウダーを分離し、乾燥させて最後の重合体を 1 kg 得た。固有粘度は 3.0 dl/g であった。

【0056】

【表2】

第2表

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
ブレンド比 (A/B)	55/45	75/25	55/45	55/45	55/45	55/45
固有粘度比 (A/B)	3.0/0.68	3.0/0.68	3.6/0.68	3.0/0.68	3.0/0.69	3.0/0.68
製法	多段重合	多段重合	多段重合	多段重合	多段重合	ブレンド
貯蔵弾性率 (P_a)	53.2	125	185	52	52.4	53.9
複素粘度 ($\times 10^4 Pa \cdot s$)	1.91	6.6	7.08	2.1	4.2	1.9
P値	112	58.4	162	85.5	105	103
A成分の立体規則性指標(%)	97.8	97.8	97.6	97.6	92.4	
B成分の立体規則性指標(%)	97.4	97.6	97.6	97.6	92.2	97.5
発泡倍率 (倍)	2.6	2.6	2.3	2.4	2.6	2.5
セル形態	破泡が少なく、セル数が多い	破泡が少なく、セル数が多い	破泡が少なく、セル数が多い	破泡が少なく、セル数が多い	破泡が少なく、セル数が多い	破泡が少なく、セル数が多い

【0057】比較例1～2

実施例1においてA成分とB成分のブレンド比を変更した以外は実施例1と同様とした。構造解析および粘弾性測定および発泡成形の結果を第3表に示す。

【0058】比較例3

実施例7の一段目の重合(A成分の製造)において水素分圧0.15 kq/cm²を0.08kq/cm²としたこと及び、二段目の重合(B成分の製造)においてDEZ使用量10ミリモルを13ミリモル、重合時間を1.5時間から85分間としたとした以外は実施例7と同様にした。ポリマー収量は2kq、固有粘度は2.49dl/gであった。一段目のみ同様に行った場合のA成分の収量は1.1kq、固有粘度は4.0dl/gであったことから、二段目の収量は0.9kq、固有粘度は0.65dl/gであると見積もられた。構造解析および粘弾性測定および発泡成形の結果を第3表に示す。

【0059】比較例4

実施例7の一段目の重合(A成分の製造)において水素分圧0.15 kq/cm²を0.25kq/cm²としたこと及び、二段目の重合(B成分の製造)において、DEZ使用量10ミリモルを*

10*13ミリモル、重合時間を1.5時間から105分間としたとした以外は実施例7と同様にした。尚、一段目のみ同様に行った場合のA成分の収量は1.3kq、固有粘度は2.6dl/gであったことから、二段目のB成分量は1.1kqであり、固有粘度は0.65dl/gと見積もられた。構造解析および粘弾性測定および発泡成形の結果を第3表に示す。

【0060】比較例5

実施例7の二段目の重合(B成分の製造)において、DEZ使用量10ミリモルを3ミリモル、重合時間を1.5時間から80分間としたとした以外は実施例7と同様にした。ポリマー収量は2.2kq、固有粘度は2.19dl/gであった。尚、一段目のみ同様に行った場合のA成分の収量は1.1kq、固有粘度は3.06dl/gであったことから、二段目のB成分量は1.0kqであり、固有粘度は1.0dl/gと見積もられる。構造解析および粘弾性測定および発泡成形の結果を第3表に示す。

【0061】

【表3】

第3表

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ブレンド比 (A/B)	20/80	80/10	55/45	55/45	55/45
固有粘度比 (A/B)	3.0/0.68	3.0/0.68	4.0/0.65	2.6/0.65	3.0/1.0
製法	ブレンド	ブレンド	多段重合	多段重合	多段重合
貯蔵弾性率 (P_a)	8	210	640	17	320
複素粘度 ($\times 10^4 Pa \cdot s$)	0.21	10.2	25.5	2.6	22
P値	26	32	72	33	24
A成分の立体規則性指標(%)	92.2	92.2	97.6	97.8	97.5
B成分の立体規則性指標(%)	97.5	97.5	97.4	97.5	97.6
発泡倍率 (倍)	-	-	-	1.6	-
セル形態	シート成形できず	表面に荒れ発生	表面に荒れ発生	破泡多くセル径が不均一	表面に荒れ発生

【0062】実施例13

実施例1のポリプロピレンブレンドを90重量部、LDPEを10重量部をベレットブレンドし、発泡成形させた。発泡倍率は2.8倍、セル形態は、破泡が少なくセル数の多い発泡品が得られた。

【0063】実施例14

※実施例1と同様にしてプロピレン相成物を6kgにし、以下の方法により発泡シートの作成と熱成形(真空成形)を行なった。得られた熱成形シートの保持時間(Th)を以下の方法で測定した結果、保持時間(Th)は17.1秒であった。

※【0064】

(1) シート成形

押出機：伸昇機械製作所製 形式EX35

(スクリー径35mm、L/D26)

発泡剤：永和化工工業製 EE205 5重量部

押し出し条件：温度 C1…210℃、C2…220℃、

C3～C5…180℃、ダイ…180℃

押し出し量 8kg/hr

引き取り速度 1.4 m/min
ダイ幅 300 mm

(2) 熱成形(真空圧空成形)を行った。

熱成形機: 浅野研究所製 形式FK-0431-10

型枠サイズ: 305 mm × 215 mm

ヒーター温度 上下ともに500℃

(3) シート保持時間(Th)

図1に示したシート変位が極小値をとる時刻から変位が30 mmになるまでの時間(Th)を測定した。

【0065】実施例15

実施例3と同様にしてポリプロピレン組成物を6 kgし、以下の方法により発泡シートの作成と熱成形(真空成形)を行なった。得られた熱成形シートの保持時間(Th)を実施例13と同様の方法で測定した結果、保持時間(Th)は15.6秒であった。

【0066】比較例6

比較例1と同様にしてポリプロピレン組成物を6 kgし、実施例13と同様の方法により発泡シートの作成と熱成形(真空成形)を行なった。得られた熱成形シート*

*の保持時間(Th)を以下の方法で測定した結果、保持時間(Th)は7.0秒であった。

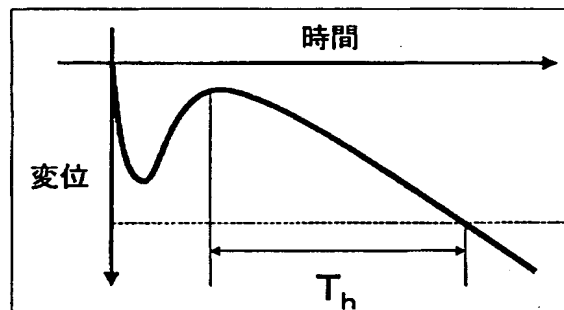
【0067】

【発明の効果】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は押し出し特性に優れており、表面荒れが無い、押し出し量の低下が無い、成形サイクルが高い、シートの熱形成時の耐ロードダウン性が高いなどの特長がある。本発明のポリプロピレン樹脂組成物から得られる発泡成形品は、セル数が多く、均一であることや、高い発泡倍率が得られることなどの特長がある。また、実施例からも明らかにように、発泡成形時の保持時間が長いことから、精密な製品が得られ、二次加工性に優れている。更に、臭気が無く、食品の味覚に影響を与えないことなどから、食品包装、貯蔵等の種々の用途に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で熱成形シートの保持時間(Th)を測定する際の説明図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 篠原 正之

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

Fターム(参考) 4F071 AA20 AA81 AA88 AA89 AH04

BC01 BC04 BC07

4J002 BB12W BB12X BB14W BB14X

GG01 GG02